

III Klassische Mechanik & Statistische Mechanik

§1 Begründung der Mikrokanonischen Mittelung

Für Teilchensystem wie Gase und Flüssigkeiten, aber für klassische Spins, die durch einen meist dreikomponentigen Vektor mit fester Länge beschrieben werden, ist das LIOUVILLE–Theorem für die Begründung der statistischen Mittelung der Ausgangspunkt:

$$\left\| \begin{array}{l} \text{Das Maß einer meßbaren Punktmenge ist eine Invariante} \\ \text{der natürlichen Bewegung des Phasenraumes } \Gamma. \end{array} \right.$$

Dies ist die Formulierung aus dem Buch über statistische Mechanik* von Chintschin, dessen Argumentation im Folgenden skizziert werden soll.

LIOUVILLES Aussage über die natürliche Bewegung der Punkte, definiert durch die Orte q_n und Impulse p_n für $n = 1, 2, \dots, N$ im Phasenraum Γ von $2N$ Dimensionen, bezieht sich auf die HAMILTONSchen Bewegungsgleichungen

$$\begin{aligned} \dot{q}_n &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_n} \\ \dot{p}_n &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_n} . \end{aligned} \quad (1)$$

Damit ist die Geschwindigkeit $\vec{\mathcal{V}} = (\dot{q}_1, \dot{p}_1, \dot{q}_2, \dot{p}_2, \dots, \dot{q}_N, \dot{p}_N)$ mit der sich ein Phasenraumpunkt $\vec{\mathcal{R}} = (q_1, p_1, q_2, p_2, \dots, q_N, p_N)$ bewegt und die Änderung der im Volumen V eingeschlossenen Menge

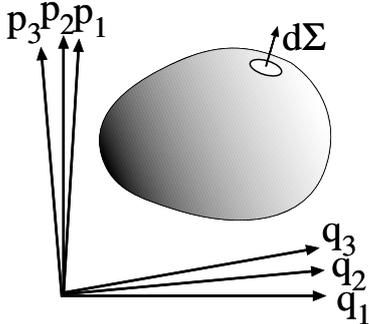


Abb.1 Volumen im Phasenraum Γ , aus dem sich die Punkte $\vec{\mathcal{R}}(t) = (q_1(t), p_1(t), q_2(t), \dots)$ durch die Oberfläche Σ heraus bewegen oder auch hinein bewegen können.

der Phasenraumpunkte durch folgendes Integral über die Oberfläche gegeben

$$\int_{\Sigma} \vec{\mathcal{V}} \cdot d\vec{\Sigma} = \int_V dV \operatorname{Div} \mathcal{V} = 0 . \quad (2)$$

Nach GAUSS ist dieses Integral Null, weil die Divergenz der Phasenraumgeschwindigkeit \mathcal{V}

$$\operatorname{Div} \vec{\mathcal{V}} = \sum_{n=1}^N \left(\frac{\partial \dot{q}_n}{\partial q_n} + \frac{\partial \dot{p}_n}{\partial p_n} \right) = 0 . \quad (3)$$

offensichtlich verschwindet, und zwar Term für Term in der Summe wegen der Struktur der HAMILTONSchen Gleichungen (1), die man auch die “symplektische” Struktur nennt.

* A.J. Chintschin, *Mathematische Grundlagen der statistischen Mechanik*, Bibliographisches Institut Mannheim 1962.

Die HAMILTONfunktion \mathcal{H} ist wie bekannt, wenn sie nicht explizit von der Zeit abhängt, ebenfalls von der Zeit unabhängig, denn es ist analog mit (1)

$$\frac{d}{dt} \mathcal{H} = \sum_{n=1}^N \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_n} \dot{q}_n + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_n} \dot{p}_n \right) = 0 \quad (4)$$

Weil die Energie erhalten bleibt, sind im Phasenraum Γ mit $2N$ Dimensionen die “Flächen” konstanter Energie $\mathcal{H}(\dots q_n, p_n, \dots) = E$ der Dimension $2N - 1$ dadurch ausgezeichnet, daß die “natürliche” Bewegung der Punkte im Phasenraum auf sie beschränkt ist. Die Aussagen des LIOUVILLEtheorems bleiben aber weiter gültig, auch wenn der HAMILTONsche Fluß mit (1) Einschränkungen unterliegt. (\Rightarrow siehe Ergodenhypothese & Theoreme von Birkhoff in Chintschins Buch)

§2 Mikrokanonische Definition der Temperatur

Die Mikrokanonische Mittelung berücksichtigt alle Phasenraumpunkte mit derselben Energie E , und zwar alle mit dem gleichen Gewicht. Formell ist der Mittelwert der Größe \mathcal{A} durch

$$\langle \mathcal{A} \rangle_E = \frac{\int \delta(\mathcal{H} - E) \mathcal{A} dV}{\int \delta(\mathcal{H} - E) dV} \quad (7)$$

gegeben, wobei $dV = \prod_{n=1}^N dq_n dp_n$ ist und die Integration über den gesamten Phasenraum durch die δ -Funktion auf den Bereich konstanter Energie E eingeschränkt wird. Mit den Flächen konstanter Energie $\mathcal{H} = E$ und den dazu senkrechten Normalen $\text{Grad } \mathcal{H}$ hat man ein Koordinatensystem, in dem die δ -Funktionen in den Integralen (7) eliminiert werden können. Mit $dV = d\Sigma dE / |\text{Grad } \mathcal{H}|$ ist

$$\Omega(E) = \int_{\Gamma} \delta(\mathcal{H} - E) dV = \int_{\Sigma} \frac{d\Sigma}{|\text{Grad } \mathcal{H}|} \quad (8)$$

wobei Ω die “Anzahl” der Phasenraumpunkte oder Zustände zwischen infinitesimal benachbarten Flächen Σ konstanter Energie ist.

Im folgende soll diskutiert werden, wie die Entropie, die Temperatur und die spezifische Wärme zu bestimmen sind, wobei die zu mittelnde Größe \mathcal{A} in (7) für die Berechnung der mikrokanonischen Temperatur zu finden ist. Mit dem Ansatz für die Entropie S

$$S(E) = -k_B \ln(\Omega(E))$$

und mit $1/(k_B T) = dS/dE$ ist die Temperatur T durch

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{\Omega'(E)}{\Omega(E)} \quad (9)$$

gegeben. Für die spezifische Wärme C erhält man durch eine weitere Ableitung

$$\frac{1}{C} = k_B T^2 \frac{\Omega'(E) \Omega'(E) - \Omega(E) \Omega''(E)}{\Omega^2(E)} \quad (10)$$

Die ersten und die zweiten Ableitungen, d.h., Anstieg und Krümmung der Kurve $S(E)$ bestimmen Temperatur und spezifische Wärme. Im allgemeinen wird man jedoch Ω als Funktion der Energie nicht berechnen können. Die Temperatur oder ihr Inverses als Mittelwert nach (7) ist als Mittelwert leichter berechenbar.

Notiert man, RUGH¹ folgend, das Integral (8) etwas anders

$$\Omega(E) = \int_{\Sigma} \frac{\text{Grad } \mathcal{H} \cdot d\vec{\Sigma}}{|\text{Grad } \mathcal{H}|^2} = \int_V dV \theta(E - \mathcal{H}) \left\{ \text{Div} \frac{\text{Grad } \mathcal{H}}{|\text{Grad } \mathcal{H}|^2} \right\} \quad (11)$$

dann hat es die Form eines GAUSSschen Oberflächenintegrals und kann deshalb in ein Volumenintegral verwandelt werden. Wie vorher in Abb.1 und der Gl.(2) darunter, die die Gültigkeit des LIOUVILLE-Theorems zeigt, gibt es statt der Geschwindigkeit $\mathcal{V} = (\dot{p}_1, \dot{q}_1, \dot{p}_2, \dot{q}_2, \dots)$ im Phasenraum Γ hier den “Fluß” $\propto \text{Grad } \mathcal{H} = (-\dot{p}_1, \dot{q}_1, -\dot{p}_2, \dot{q}_2, \dots)$. Er ist senkrecht zu \mathcal{V} und der Fläche konstanter Energie. Abb.1 kann man deshalb weiter zur Veranschaulichung benutzen, nur ist Σ jetzt eine Fläche konstanter Energie. Auf der rechten Seite wird also über das Innere der Fläche konstanter Energie integriert, d.h., die Sprungfunktion $\theta(x) = 1$ für $x \geq 0$ und für $x < 0$ ist $\theta(x) = 0$.

Differenziert man die letzte Gleichung, dann ist mit $\frac{d}{dx} \theta(x) = \delta(x)$

$$\frac{d}{dE} \Omega(E) = \int_V dV \delta(E - \mathcal{H}) \text{Div} \left\{ \frac{\text{Grad } \mathcal{H}}{|\text{Grad } \mathcal{H}|^2} \right\} \quad (12)$$

Wendet man die Definitionen (7) für einen Mittelwert an, dann ergibt sich die mikrokanonische Temperatur bzw. ihr Inverses als

$$\frac{1}{k_B T} = \left\langle \frac{1}{\mathcal{T}} \right\rangle_E \quad \text{mit} \quad \frac{1}{\mathcal{T}} = \text{Div} \left\{ \frac{\text{Grad } \mathcal{H}}{|\text{Grad } \mathcal{H}|^2} \right\} . \quad (13)$$

Der Mittelwert über die Fläche konstanter Energie $\langle \dots \rangle_E$ steht hier anstelle der umständliche Formel (7), die ein Quotient zweier Integrale ist.

Von Rugh² ist bemerkt worden, daß die Argumentation, die zur Umformung des Integrals (8) für Ω in ein GAUSSsches Integral (11) führt, lückenhaft ist. Jeder Vektor \vec{X} mit $2N$ Komponenten für den das Skalarprodukt

$$\vec{X} \cdot \text{Grad } \mathcal{H} = 1 \quad (14)$$

ist, kann man für die Berechnung der Zustandsdichte Ω mit (11) verwenden werden. Es kommt nur darauf an, daß der “Fluß” \vec{X} die richtige Größe senkrecht zur Fläche konstanter Energie hat. $\text{Grad } \mathcal{H}$ ist \perp zur Fläche $\mathcal{H} = E$ und für $\vec{X} = \text{Grad } \mathcal{H} / |\text{Grad } \mathcal{H}|^2$ ist Bedingung (14) natürlich erfüllt. Aber jedes andere \vec{X} , das dieser Bedingung genügt, ist für die Temperaturberechnung brauchbar, so daß allgemeiner und damit besser verwendbar für Berechnungen der Temperatur statt (13)

$$\frac{1}{\mathcal{T}} = \text{Div} \vec{X} \quad (15)$$

gilt.

Zum Abschluß soll für den einfachen Fall eines idealen Gases die Temperatur berechnet werden. Die Hamiltonfunktion für ein ideales Gas ist

$$\mathcal{H}_{iG} = \frac{1}{2m} \sum_{n=1}^N p_n^2$$

und damit ist

$$\text{Grad } \mathcal{H}_{iG} = \frac{1}{m} (p_1, p_2, \dots, p_N),$$

¹ H.H. Rugh, Phys. Rev. Lett. **78**, 772 (1997).

² H.H. Rugh, J. Phys. A: Math. Gen. **3**, 7761 (1989).

so daß

$$\frac{\text{Grad } \mathcal{H}_{iG}}{|\text{Grad } \mathcal{H}_{iG}|^2} = \frac{1}{2 \mathcal{H}_{iG}} (p_1, p_2, \dots, p_N) \quad \text{und} \quad \text{Div} \left\{ \frac{\text{Grad } \mathcal{H}_{iG}}{|\text{Grad } \mathcal{H}_{iG}|^2} \right\} = \frac{N}{2 \mathcal{H}_{iG}} - \frac{1}{\mathcal{H}_{iG}}$$

ist. Da die Energie des idealen Gases konstant ist, braucht man keine Mittelwerte auszurechnen. Es ist mit (13)

$$(*) \quad \frac{1}{k_B T} = \frac{N-2}{2 \mathcal{H}_{iG}} \implies \mathcal{H}_{iG} = \frac{N-2}{2} k_B T$$

Für ein dreidimensionales Gas, müßte man N durch $3N$ ersetzen. Bis auf eine kleine Korrektur, die eine Folge der Einschränkung auf eine konstante Gesamtenergie bei der mikrokanonischen Mittelung sind, bekommt man also das übliche Resultat von $k_B T/2$ für jeden Freiheitsgrad.

Es lohnt sich, dieses einfache Problem etwas zu ändern. Nimmt man verschiedene Massen für die Teilchen

$$\tilde{\mathcal{H}}_{iG} = \sum_{n=1}^N \frac{p_n^2}{2 m_n}$$

dann ist es besser

$$\vec{X} = \frac{1}{2 \tilde{\mathcal{H}}_{iG}} (p_1, p_2, \dots, p_N)$$

statt $\text{Grad } \tilde{\mathcal{H}}_{iG} / |\text{Grad } \tilde{\mathcal{H}}_{iG}|^2$ zu benutzen, um die Temperatur zu bestimmen. Es ist

$$\text{Grad } \tilde{\mathcal{H}}_{iG} = \left(\frac{p_1}{m_1}, \frac{p_2}{m_2}, \dots, \frac{p_N}{m_N} \right),$$

so daß tatsächlich die Bedingung (14) für die beiden Vektoren \vec{X} und $\text{Grad } \tilde{\mathcal{H}}_{iG}$ gilt. Bleibt mit (15) die Divergenz von \vec{X} zu bestimmen,

$$\text{Div } \vec{X} = \frac{N}{2 \tilde{\mathcal{H}}_{iG}} - \frac{1}{\tilde{\mathcal{H}}_{iG}},$$

was dann zu denselben Ergebnissen führt, nämlich $\tilde{\mathcal{H}}_{iG} \approx N k_B T/2$.

Daß die mikrokanonische inverse Temperatur mit (*) für zwei Impulse Null ist, läßt sich leicht nachprüfen. Mit $2 m E = p_1^2 + p_2^2$ ist der Umfang eines Kreises mit konstanter Energie $2\pi\sqrt{2 m E}$, aber um mit (8) die Zustandsdichte Ω zu bestimmen, muß noch $\text{grad } E = (p_1, p_2)/m$ bzw. $|\text{grad } E| = \sqrt{2 E}$ berücksichtigt werden. Dividiert man den Kreisumfang durch den Gradienten, dann ist

$$\Omega_2 = \frac{2\pi\sqrt{2 m E}}{\sqrt{2 E}}$$

und damit für diesen zweidimensionale Fall die Zustandsdichte nicht von der Energie abhängig.

§3 *Ein kleines System als Teil eines großen Systems hat eine Boltzmannverteilung*

Im folgenden soll die Frage beantwortet werden, wie folgt aus der mikrokanonischen Mittelung die Mittelung mit BOLTZMANNGewichten? Die Idee ist, aus vielen Systemen ein Gesamtsystem zu machen und davon ein Teilsystem zu betrachten. Die vielen anderen Systeme sind dann ein "Energiereservoir" oder ein "Wärmebad". Nur für das Gesamtsystem ist die Energie konstant, aber ein Teilsystem kann eine variable Energie haben. Besonders wenn das Untersystem klein ist, sollte die Einschränkung, daß die Gesamtenergie konstant ist, keinen Einfluß auf seine Energieverteilung haben.

Ausgangspunkt der Überlegungen ist die Zustandsdichte Ω eines Systems, das aus zwei Systemen mit Zustandsdichten Ω_1 und Ω_2 zusammengesetzt ist. Die Energie des zusammengesetzten Systems E soll einfach die Summe der Energien seiner beiden Teilsysteme

$$E = E_1 + E_2 \quad (16)$$

sein. Daraus folgt das die Zustandsdichte des Gesamtsystems als Funktion der Energie E einfach durch ein Integral vom Faltungstyp

$$\Omega(E) = \int_0^E dE_1 \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1) \quad (17)$$

gegeben ist. Die Energiedifferenz $E - E_1$ ist E_2 und man kann den Integranden als Wahrscheinlichkeit

$$\mathcal{W}(E_1, E_2) = \frac{\Omega_1(E_1) \Omega_2(E_2)}{\Omega(E_1 + E_2)} \quad (18)$$

für die Aufteilung der Energie E in E_1 und E_2 unter den beiden Teilsysteme interpretieren. Diese Wahrscheinlichkeit ist proportional zu dem Produkt der beiden Zustandsdichten, welche ein Maß für die Größe des Phasenraums in den Teilsystemen sind.

Faltungsintegrale lassen sich durch LAPLACETRANSFORMATION als Produkte schreiben. Es ist

$$Z(\beta) = Z_1(\beta) \cdot Z_2(\beta) \quad \text{mit} \quad Z(\beta) = \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \Omega(E) \quad (19)$$

und mit entsprechender Transformation der Zustandsdichten Ω_1 und Ω_2 für Z_1 und Z_2 . Z steht für Zustandssumme bzw. Zustandsintegral. Es handelt sich offensichtlich um die kanonische Zustandssumme, denn man muß nur den Parameter β mit $1/(k_B T)$ identifizieren. Um schließlich $\Omega(E)$ zu bekommen, müßte man die inverse LAPLACETRANSFORMIERTE von $Z(\beta)$ ausrechnen.

Um zurück zu dem eigentlichen Problem zu kommen bildet man

$$W(E) = \frac{e^{-\beta E} \Omega(E)}{Z(\beta)}, \quad W_1(E) = \frac{e^{-\beta E} \Omega_1(E)}{Z_1(\beta)} \quad \text{usw.} \quad (20)$$

und damit formell Wahrscheinlichkeiten oder präziser ausgedrückt Boltzmannengewichte mit korrekter Normierung zu konstruieren, denn $\int_0^\infty W(E) dE = 1$. Für ein großes System, das aus vielen oder N Teilen besteht, d.h., statt (16) ist

$$E = \sum_{i=1}^N E_i \quad (21)$$

und statt (17) hätte man ein Faltungsintegral von N Zustandsdichten Ω_i . Es ist Chintschins Idee, statt von den Zustandsdichten Ω_i von den Boltzmannengewichte W_i auszugehen. Um $W(E)$ für das Gesamtsystem bestehend aus N Teilsystemen zu berechnen, müßte man ein analoges $(N-1)$ -faches Faltungsintegral berechnen. Die Wahrscheinlichkeit W der N statistisch unabhängigen Teilsysteme

$$W(E_1, E_2, \dots, E_N) = \prod_{i=1}^N W_i(E_i),$$

und man bekommt daraus $W(E)$, indem man über alle Energien E_i integriert, allerdings muß dabei (21) berücksichtigt werden.

Wendet man den ‘‘zentralen Grenzwertsatz’’ der Wahrscheinlichkeitstheorie von Kolmogoroff an, dann vermeidet diese Rechnung. Er macht folgende Aussage:

Es sei eine Folge voneinander unabhängiger Zufallsgrößen mit Wahrscheinlichkeiten $u_1(x), u_2(x), \dots$ gegeben. Mit den Definitionen

$$\int x u_i(x) dx = a_i \quad \text{und} \quad A_N = \sum_{i=1}^N a_i$$

$$\int (x - a_i)^2 u_i(x) dx = b_i \quad \text{und} \quad B_N = \sum_{i=1}^N b_i$$

und einer Reihe von Bedingungen (siehe z.B. Chintschins Buch) ist die Wahrscheinlichkeitsdichte der Summe der N Zufallsgrößen für $N \rightarrow \infty$

$$U_N(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi B_N}} \exp\left[-\frac{(x - A_N)^2}{2 B_N}\right] \quad (*)$$

Um also $W(E)$ mit diesen Grenzwertsatz zu bestimmen, braucht man die ersten und die zweiten Momente der Wahrscheinlichkeitsdichten W_i wie sie in (20) definiert sind. Es ist

$$\int dE E e^{-\beta E} \Omega_i(E)/Z_i(\beta) = \overline{E}_i = U_i \quad (22a)$$

$$\int dE (E - \overline{E}_i)^2 e^{-\beta E} \Omega_i(E)/Z_i(\beta) = \overline{(E - \overline{E}_i)^2} = k_B T^2 C_i, \quad (22b)$$

wobei der kanonische Mittelwert der Energie offensichtlich die innere Energie U ist. Die zweite Gl.(22b) verknüpft die ‘‘Fluktuationen’’ der Energie bzw. die deren Varianz mit der spezifischen Wärme C . Die rechte Seite dieser Gleichung ist $-\frac{d}{d\beta} U = k_B T^2 \frac{d}{dT} U$ und die linke ergibt sich aus der Differentiation des Integrals (22a), das den Mittelwert der Energie definiert. Relationen zwischen zweiten Ableitungen ‘‘kanonischer’’ thermodynamischer Potentiale wie die spezifische Wärme und Mittelwerte von Fluktuationen wie in (22b)

$$C = \frac{\overline{(E - \overline{E})^2}}{k_B T^2}$$

sind typisch.

Benutzt man nun die Formel des zentralen Grenzwertsatzes weiter oben (*), dann ist die Wahrscheinlichkeitsdichte $W(E)$ des Gesamtsystems (20), dessen Energie durch (21) festgelegt ist und damit aus N Untersystemen besteht

$$W(E) = \frac{\beta}{\sqrt{2\pi C/k_B}} \exp\left[-\frac{\beta^2 (E - U)^2}{C/k_B}\right]. \quad (23)$$

Die Größen A_N und B_N sind hier ebenfalls Summen $U = \sum_{i=1}^N U_i$ und $C = \sum_{i=1}^N C_i$ von inneren Energien oder von spezifischen Wärmen, wie in (22) definiert. Auch das Gesamtsystem hat eine feste Energie, so daß $E = U$ genommen werden. Dies läßt sich durch eine geeignete Wahl der Temperatur T oder $\beta = 1/(k_B T)$ immer erreichen. Damit ist

$$W(E) = \frac{\beta}{\sqrt{2\pi C/k_B}} \quad \rightarrow \quad \Omega(E) = \frac{\beta Z(\beta) e^{\beta E}}{\sqrt{2\pi C/k_B}} \quad (24)$$

und mit (20) läßt sich daraus ein für $N \rightarrow \infty$ gültiger Ausdruck für die Zustandsdichte Ω des Gesamtsystems gewinnen. Es ist nur ein formaler Ausdruck, denn $Z(\beta) = \prod_{i=1}^N Z_i(\beta)$ und $C = \sum_{i=1}^N C_i$ sind definiert aber nicht berechnet. Wie auch β nur formell durch $E = U$ fixiert ist.

Man kann aber die letzte Formel benutzen, um ein einziges und kleines System mit Zustandsdichte $\Omega_1(E_1)$ zu berechnen. Die mikrokanonische Formel (18) gibt die Wahrscheinlichkeit für die Aufteilung in zwei Untersysteme an

$$\mathcal{W}(E_1, E - E_1) = \frac{\Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1)}{\Omega(E)}. \quad (18')$$

Um sie zu benutzen braucht man einen zu (24) analogen Ausdruck für das ebenfalls große System mit der Energie $E - E_1$. Mit dem Grenzwertsatz ergibt sich

$$W_2(E - E_1) = \frac{\beta}{\sqrt{2\pi(C - C_1)/k_B}} \exp\left[-\frac{(\beta E_1)^2}{(C - C_1)/k_B}\right] \rightarrow \Omega_2(E - E_1) \approx \frac{\beta Z_2(\beta) e^{\beta(E - E_1)}}{\sqrt{2\pi C/k_B}} \quad (25)$$

Bei der Umformung mit Hilfe von (20), um Ω_2 zu bekommen, sind Näherungen gemacht worden. Das Verhältnis $(C - C_1)/C \sim \mathcal{O}(1/N)$ und auch das Argument in der Exponentialfunktion $E_1^2/C \sim \mathcal{O}(1/N)$ und sind deshalb vernachlässigbar.

Setzt man (24) und (25) in (18') ein, dann erhält man mit $Z_1 \cdot Z_2 = Z$ das einfache Ergebnis

$$\mathcal{W}(E_1, E - E_1) = \frac{e^{-\beta E_1} \Omega_1(E_1)}{Z_1(\beta)}$$

das gleich der Boltzmannverteilung $W_1(E_1)$ von Gl.(20) ist.